Über die

Einwirkung von Phosphoroxychlorid

auf

Piperidin und Diäthylamin.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Grossherzogl. Landesuniversität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Hubert Victor Werner

aus

Protzan.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
MED. RAT.
BIBL.

Seiner lieben Mutter

und

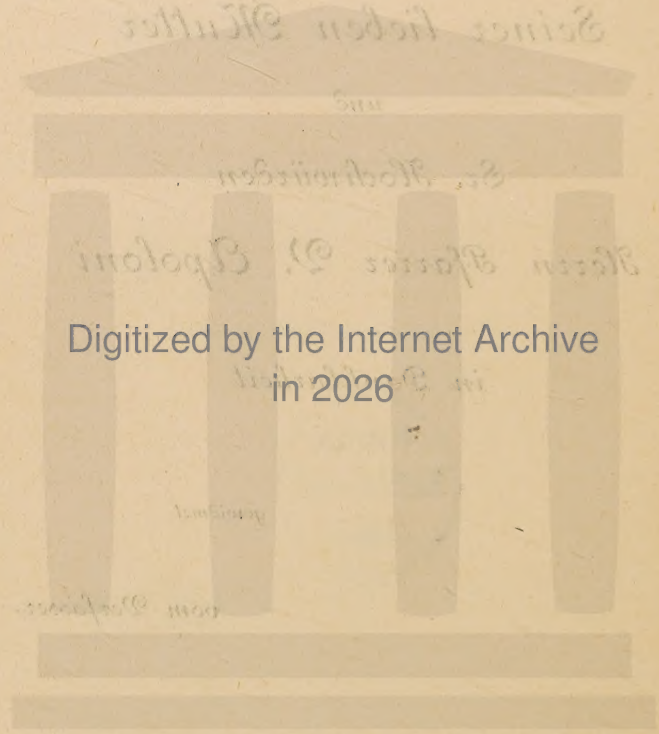
Sr. Hochwürden

Herrn Pfarrer V. Apoloni

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0053

Einleitung.

Derivate des Phosphoroxychlorids, in dem die Chloratome durch organische Radikale ersetzt sind, sind schon mehrfach dargestellt worden. So ist ein Monomethylphosphinsäurechlorid CH_3POCl_2 beschrieben, welches nach Hofmann[1] entsteht, wenn Phosphorpentachlorid mit Monomethylphosphinsäure reagiert. Auch das Chlorid $(CH_3)_2POCl$ der Dimethylphosphinsäure $(CH_3)_2P(OH)$ ist von Hofmann[2] durch Einwirkung von PCl_5 auf $(CH_3)_2PO(OH)$ erhalten worden. Sind im Phosphoroxychlorid $POCl_3$ alle 3 Cl-Atome durch Methyl ersetzt, so gelangt man zum Trimethylphosphinoxyd $(CH_3)_3PO$. Dieses sowie die homologen Verbindungen erhält man bei der Destillation der quaternären Verbindungen, indem sich das Oxyd und ein Kohlenwasserstoff bildet.

---

[1]) Ber. 6, 306.
[2]) Ber. 6, 307.

Aus dem Tetramethylphosphoniumhydroxyd $(CH_3)_4P(OH)$ erhält man also $(CH_3)_3PO$ und CH_4. Diese Oxyde, wie z. B. Triäthylphosphinoxyd $(C_2H_5)_3PO$ erhält man auch nach Cahours und Hofmann[1] als Oxydationsprodukte der Trialkylphosphine, also hier das Triäthylphosphinoxyd mittelst Salpetersäure oder Quecksilberoxyd. Auch rein tertiäre aromatische Phosphine sind dargestellt worden, so das Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$, welches nach der allgemeinen Methode von A. Michaelis und A. Reese[2] entsteht, wenn man Natrium auf ein mit Äther oder Benzol verdünntes Gemisch von Chlor- oder Brombenzol und Phosphortrichlorid einwirken lässt. Mit Hülfe dieses Triphenylphosphins sind auch gemischte Phosphinoxyde, wie z. B. $(C_6H_5)_2P(CH_3)O$ Methyldiphenylphosphinoxyd dargestellt worden. Mit Jodmethyl vereinigt sich nämlich Triphenylphosphin unter lebhafter Erwärmung zu Triphenylmethylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3PCH_3J$, aus welchem durch Kochen mit Wasser und Silberoxyd Triphenylmethylphosphinhydroxyd $(C_6H_5)_3P(CH_3)OH$ entsteht.

Dieses zerfällt beim Erhitzen in $(C_6H_5)_2P(CH_3)O$ Methyldiphenylphosphinoxyd und C_6H_6 Benzol.

In derselben Weise wurde auch das Isoamylphenylphosphinoxyd $(C_6H_5)_2P(C_5H_{11})O$ von A. Michaelis und v. Soden[3] erhalten, welches weisse

[1]) Annal. 104. 18.
[2]) Annal. 229, 296.
[3]) Annal. 229, 317.

Nadeln bildet, die einen Schmelzpunkt von 121° C. haben.

Auch Nitro- und Amidoverbindungen aromatischer Phosphinoxyde sind von A. Michaelis und v. Soden[1] erhalten worden, so das Trinitrophenylphosphinoxyd $(C_6H_4NO_2)_3P.O$, welches sie erhielten durch Eintragen von 5 Teilen Triphenylphosphoniumhydroxyd in ein Gemisch von 10 Teilen rauchender Salpetersäure und 25 Teilen Vitriolöl unter Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 15—20° stieg.

Das zuerst dargestellte tertiäre n-Phosphinoxyd war das des Anilins oder das Orthophosphorsäureanilid, welches von H. Schiff[2] im Jahre 1857 erhalten wurde. Später wurde dasselbe von A. Michaelis und v. Soden[3] genauer studiert, weil es mit dem Triamidotriphenylphosphinoxyd $(C_6H_4NH_2)_3PO$ isomer ist. Von P. Rudert[4] wurden die entsprechenden homologen Verbindungen, das Orthophosphorsäure-o- und p-Toluid dargestellt. Diese tertiären Phosphine sind alle sehr beständige Körper. Von Derivaten der sekundären n-Phosphine waren noch bis vor kurzer Zeit nur die n-Phosphinsäuren bekannt. Man hatte zwar auch Chloride dieser Säuren erhalten, doch wurden dieselben nicht isoliert, da man annahm, dass sich dieselben zersetzten. So erhielten A. Michaelis und v. Soden[5] die Diani-

---

[1]) Annal. 229, 317.
[2]) Annal. 101, 303.
[3]) Annal. 229. 335.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[5]) Annal. 229, 335.

lidoorthophosphorsäure, P. Rudert[1] die Di-Paratoluido- und die Di-Orthotoluidoorthophosphorsäure.

Es hat nun Schulze[2] in seiner Dissertation gezeigt, dass diese Chloride sehr beständig sind und sich selbst mit Wasser nicht zersetzen; er erhielt dieselben durch 48stündiges Erhitzen eines Gemisches von zwei Molekülen salzsaurem Anilin und einem Molekül Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler. In ähnlicher Weise wurden auch das Di-Paratoluidin-n-oxychlorphosphin und das Di-Orthotoluidin-n-oxychlorphosphin von ihm dargestellt. Von den primären n-Oxychlorphosphinen war schon früher ein Derivat, der Anilin-n-Phosphinsäurephenylester $C_6H_5NHPO(OC_6H_5)_2$ von O. Wallach und Heymer[3] erhalten worden und zwar aus Phenol und Phosphoroxychlorid und Behandeln des daraus entstandenen Produktes mit Natronlauge. Von Schulze[2] wurde das entsprechende n-Oxychlorphosphin erhalten, indem er ein Molekül salzsaures Anilin mit zwei Molekülen Phosphoroxychlorid 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzte. Dasselbe bildet würfelförmige Krystalle, die bei 80° schmelzen und an der Luft nicht rauchen. In derselben Weise erhielt er auch das p-Toluidin-n-Oxychlorphosphin

$$p\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NHPOCl_2\end{cases}$$

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1894. Ber. d. D. Chem. Ges. 27, 2574.
[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. 1875.

und das o-Toluidin-n-oxychlorphosphin

$$o\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NHPOCl_2.\end{cases}$$

Diese Verbindungen sind in Alkali löslich, man muss daher annehmen, dass das Salz einer n-Phosphinsäure $C_6H_5NHPO(OH)_2$ entsteht, es lässt sich dieses aber aus der Lösung nicht abscheiden. Wohl aber hat Schulze eine Reihe von Esterderivaten erhalten, wie z. B.:

Anilin-n-phosphinsäureäthylester

$C_6H_5NHPO(OC_2H_5)_2$,

Anilin-n-phosphinsäurephenylester

$C_6H_5NHPO(OC_6H_5)_2$,

p- und o-Toluidin-n-phosphinsäureäthylester

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NHPO(OC_2H_5)_2.\end{cases}$$

Durch diese interessanten Thatsachen veranlasst, untersuchte ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis in dem einen Teil meiner Arbeit die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf sekundäre Amine und zwar einerseits auf Piperidin, andererseits auf ein aliphatisches Diamin und zwar auf Diäthylamin. Wie der experimentelle Teil zeigen wird, sind die erhaltenen Verbindungen in ihrer Zusammensetzung den oben angeführten Körpern entsprechend, zeigen jedoch ganz andere Eigenschaften.

Die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Piperidin ist zwar noch energisch, doch kann man

das Chlorid direkt zu der Base hinzutropfen lassen, während die Chloride und Oxychloride des Schwefels so energisch auf Piperidin einwirken, dass diese stark mit Äther oder Petroläther verdünnt werden müssen.

In ähnlicher Weise muss bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Diäthylamin das Chlorid stark mit Äther verdünnt werden.

Experimenteller Teil.

Tripiperidin-n-phosphinoxyd.

$(C_5H_{10}N)_3PO$.

Bei dem ersten Versuche liess ich zu 50 g Piperidin (6 Mol.) nach und nach 14 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.) hinzutropfen. Die feste Masse erhitzte ich dann mehrere Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Der Theorie nach sollte sich das Phosphoroxychlorid mit dem Piperidin nach folgender Gleichung umsetzen:

$$6(C_5H_{10}NH) + POCl_3 =$$
$$(C_5H_{10}N)_3PO + 3(C_5H_{10}NH)HCl.$$

Nach mehrstündigem Erhitzen wurde der erkaltete Kolbeninhalt, der schwach gelb gefärbt war, mit Wasser und verdünnter Salzsäure übergossen, um das ausgeschiedene salzsaure Piperidin zu lösen. Die Lösung wurde nun mit Äther ausgeschüttelt und der Äther in einem evakuierten Exsikkator verdunstet. Es blieb jedoch dann nichts zurück, es war also die erwartete Verbindung nicht entstanden. Ich

versuchte nun, die gewünschte Verbindung zu erhalten, indem ich die feste Masse, welche nach dem Hinzubringen von Phosphoroxychlorid zu Piperidin entstanden war, höheren Temperaturen aussetzte. Nach vielen verschiedenen Versuchen stellte ich fest, dass Phosphoroxychlorid am besten auf Piperidin einwirkt, wenn man nach folgender Weise verfährt:

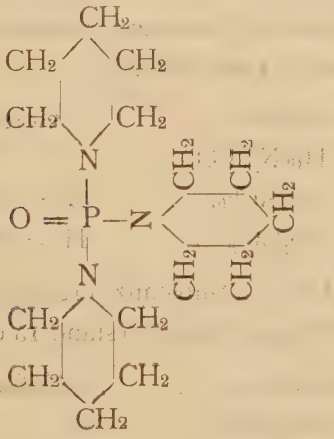
Zu 50 g Piperidin (6 Mol.), die sich in einem Rundkolben befinden, lässt man allmählich 14 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.) unter guter Kühlung des Kolbens hinzutropfen, wobei ein sehr lebhaftes Zischen beim Zusatz eines jeden Tropfens eintritt unter Entwickelung weisser Dämpfe. Der Kolbeninhalt nimmt durch das ausgeschiedene salzsaure Piperidin allmählich eine breiförmige Konsistenz an. Nachdem die Reaktion beendigt ist, wird der Kolbeninhalt zuerst auf dem Wasserbade erhitzt, dann über freier Flamme und zwar solange, bis der ganze Kolbeninhalt zu einer dunkelbraunen gleichmässigen Flüssigkeit zusammengeschmolzen ist, die beim Erkalten sehr schnell fest und krystallinisch wird.

Diese krystallinische Masse versetzt man mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure, wodurch das ausgeschiedene salzsaure Piperidin in Lösung geht, und ein gelbes Öl am Boden des Gefässes zurückbleibt. Dieses schüttelt man nun wiederholt mit Äther aus, die ätherische Lösung wird darauf längere Zeit mit rein ausgeglühter Tierkohle zwecks Entfärbung behandelt und darauf über kohlensaurem Kali getrocknet, um anhaftendes Wasser zu entfernen.

Der Äther wird nun abdestilliert, und es hinterbleibt ein hellgelbes Öl, welches weder beim Abkühlen noch in der Kälte beim Reiben mit dem Glasstabe fest wird. Das Öl wird in einem evakuierten Exsikkator sich selbst überlassen. Nach längerer Zeit scheidet sich eine Krystallmasse aus, die, wenn die Menge derselben nicht mehr zunimmt, auf Thonplatten ausgepresst und mehrmals aus wasserfreiem Äther umkrystallisiert wird.

Die ölige Mutterlauge liefert beim Stehen weitere Mengen von Krystallen. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel:

$$(C_5H_{10}N)_3PO.$$



Die Ausbeute an dieser Verbindung ist ziemlich mässig, indessen zeigten verschiedene Versuche, in anderer Art bessere Ausbeute zu erzielen, dass diese entweder ganz ausblieb oder man noch geringere

Mengen erhielt. Die Elementaranalysen lieferten folgende auf die Formel:

$$(C_5H_{10}N)_3PO$$
(Molek. Gew. = 299)

stimmenden Resultate:

I. a) 0,3267 g der lufttrockenen Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und Kupferoxyd: 0,7130 g CO_2 und 0,3066 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_5H_{10}N)_3PO$	
C = 60,20 %.	C = 59,62 %.
H = 10,03 „	H = 10,30 „

b) 0,2136 g Substanz ergaben 0,4672 g CO_2 und 0,1980 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_5H_{10}N)_3PO$	
C = 60,20 %.	C = 59,64 %.
H = 10,03 „	H = 10,29 „

II. a) 0,1280 g Substanz ergaben bei 17° und 772 mm Barometerstand 15 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_5H_{10}N)_3PO$	
N = 14,04 %.	N = 13,82 %.

b) Eine zweite N-Bestimmung ergab: 0,1638 g Substanz ergaben bei 17° und 773 mm Barometerstand 19,4 ccm feuchten N.

Berechnet: Gefunden:
für $(C_5H_{10}N)_3PO$
N = 14,04 % N = 14,03 %.

III. a) 0,2592 g Substanz ergaben bei der P-Bestimmung 0,0989 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet: Gefunden:
für $(C_5H_{10}N)_3PO$
P = 10,37 % P = 10,60 %.

b) 0,2346 g gaben 0,0887 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet: Gefunden:
für $(C_5H_{10}N)_3PO$
P = 10,37 % P = 10,55 %.

Das Phosphorylpiperidin oder Tripiperidin-n-phosphinoxyd bildet grosse durchsichtige Krystallblätter, welche bei 71—72° schmelzen und in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich sind. Die Verbindung hat basische Eigenschaften, indem sie von kalter konzentrierter Salzsäure sofort, von mässig verdünnter allmählich aufgelöst wird; durch starke Verdünnung mit Wasser oder durch Zusatz von Alkali wird das Phosphorylpiperidin wieder abgeschieden. In verdünnter (50 %iger) Essigsäure ist es unlöslich, dagegen leicht löslich in Eisessig. Es wird beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure zersetzt, indem Phosphorsäure und salzsaures Piperidin entstehen. Versetzt man eine solche Lösung mit Platinchlorid und verdampft, so erhält man Krystalle, deren Platingehalt auf die Formel $(C_5H_{10}N)_3PO, 3H_2PtCl_6 + 6H_2O$ genau stimmt, (ber.

Proz.: Pt = 35,02, gef. 34,80), so dass ich anfangs glaubte, dieses Salz läge vor. Genauere Untersuchungen ergaben jedoch, dass das Platindoppelsalz des salzsauren Piperidins gebildet war, das zufällig denselben Platingehalt besitzt.

Versuche zur Darstellung von Nitroso- und Acetylderivaten des Tripiperidin-n-phosphinoxyd.

Da das Sulfopiperidid $(C_5H_{10}N)_2SO_2$, welches von A. Töhl und F. Framm[1] durch Einwirkung von Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf Piperidin erhalten worden ist, keine basischen Eigenschaften besitzt, so glaubte ich anfangs, dass bei dem dargestellten Phosphorylpiperidin der Phosphor in den Kern eingetreten sei, also eine Verbindung $(NHC_5H_9)_3PO$ vorliege. Sollte sich nun diese Voraussetzung bestätigen, so konnte man erwarten, dass diese Verbindung Nitrosoderivate, Acetylderivate und auch Benzoylderivate zu bilden vermöge. Ich versuchte zuerst, die Nitrosoverbindung zu erhalten. Hierbei verfuhr ich so, dass ich das Phosphorylpiperidin in mässig verdünnter Salzsäure löste und dazu eine konzentrierte wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kalium hinzufügte, es schieden sich bald Öltröpfchen

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 27, 2012.

ab, die zu Boden sanken. Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$(C_5H_9NH)_3PO + 3\,NOOH = (C_5H_9NNO)_3PO + 3\,H_2O.$$

Das ausgeschiedene Öl wurde nun mit Äther aufgenommen und über kohlensaurem Kali die ätherische Lösung getrocknet. Darauf wurde der Äther abgedampft, es hinterblieb ein farbloses Öl, welches weder beim Reiben mit dem Glasstabe noch in der Kälte, noch bei längerem Stehen in einem evakuierten Exsikkator fest wurde. Eine Stickstoffbestimmung ergab nur die Hälfte der Prozente an Stickstoff, als für die Nitrosoverbindung berechnet war.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_5H_9NNO)_3PO$	
N = 21,76 %	N = 10,51 %

Es konnte also die gesuchte Nitrosoverbindung nicht vorliegen. Diese Annahme wurde noch dadurch weiter bestätigt, dass diese Verbindung die Liebermannsche Nitrosoreaktion nicht zeigte, d. h. also mit einer Lösung von Phenol und konzentrierter Schwefelsäure keine violette Färbung gab. Es giebt also keine Nitrosoverbindung. Ebensowenig gelang es mir, eine Acetylverbindung des Phosphorylpiperidins zu erhalten. In dem einen Falle erhitzte ich das Phosphorylpiperidin mit Acetylchlorid längere Zeit am Rückflusskühler; in dem anderen Falle erhitzte ich das Tripiperidin-n-phosphinoxyd mit Essig-

säureanhydrid und festem geschmolzenen und entwässertem essigsauren Natron. In beiden Fällen resultierte ein farbloses Öl, welches nach einiger Zeit fest wurde. Dieses Öl wurde aus Äther, in dem es sich leicht löste, umkrystallisiert. Ich erhielt so weisse Krystallblätter. Als ich aber von diesen Krystallen eine Stickstoffbestimmung ausführte, ergab sich, dass darin fast genau soviel Stickstoff vorhanden war, als im Tripiperidin-n-phosphinoxyd.

Analyse:

0,1392 g der lufttrockenen Substanz gaben bei der Verbrennung 15 ccm N bei 13° und 777 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_5H_9N(C_2H_3O_2)_3PO$	
N = 9,8 %.	13,01 %.

Ebenso ergab eine Phosphorbestimmung nahezu denselben Prozentgehalt, als das Tripiperidin-n-phosphinoxyd, auch zeigte der Körper fast genau dieselben Eigenschaften, so dass man daraus schliessen musste, dass es auch keine Acetylderivate giebt, und dass der Körper, den ich erhielt, unverändertes Tripiperidin-n-phosphinoxyd war.

Nach diesen Thatsachen konnte man erwarten, dass sich ebensowenig eine Benzoylverbindung des Phosphorylpiperidin darstellen liesse, und auch diese Annahme wurde vollkommen bestätigt, denn verschiedene Versuche in dieser Richtung führten nicht

zu einer solchen Verbindung. Alle diese negativen Resultate mussten nun die Annahme bestätigen, dass der Phosphor im Tripiperidin-n-phosphinoxyd nicht in den Kern eingetreten ist, und dass die Gruppe NH darin nicht angenommen werden kann.

Quecksilberdoppelsalz.

$[(C_5H_{10}N)_3PO]_2HgCl_2$.

Dieses Doppelsalz erhält man, wenn zu einer Lösung der Base in Salzsäure eine wässerige konzentrierte Lösung von Quecksilberchlorid im Überschuss hinzugefügt wird, das Quecksilberdoppelsalz fällt zuerst ölig aus und sammelt sich am Boden des Gefässes an, den hinterbleibenden öligen Rückstand behandelte ich wiederholt mit Alkohol, dem etwas Wasser zugesetzt war, wodurch das Öl immer konsistenter und schliesslich fest wurde. In heissem Alkohol löste sich dasselbe leicht auf und beim Erkalten schieden sich kleine weisse Krystalle aus, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 105°.

Bei der Quecksilberbestimmung ergaben 0,1751 g der trockenen Substanz 0,0413 g HgS.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 23,04 %.	Hg = 23,51 %.

Versuch zur Sprengung des Piperidinringes und Bildung einer Phosphin-δ-amidovaleriansäure.

$$PO(NH(CH_2)_4COOH)_3.$$

Schon früher hatten A. Töhl und A. Framm[1] das Sulfopiperidid $SO_2(NC_5H_{10})_2$ unter Sprengung des Piperidinringes zu einer Sulfo-δ-amidovaleriansäure oxydiert, welche sie in Form von kleinen Blättchen erhielten, die leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind und bei 165° schmelzen. In derselben Weise oxydierte Schotten[2] das Benzoylpiperidin zu einer Benzoyl-δ-amidovaleriansäure und Schlömann[3] das Benzolsulfopiperidid

$$C_6H_5SO_2NC_5H_{10}$$

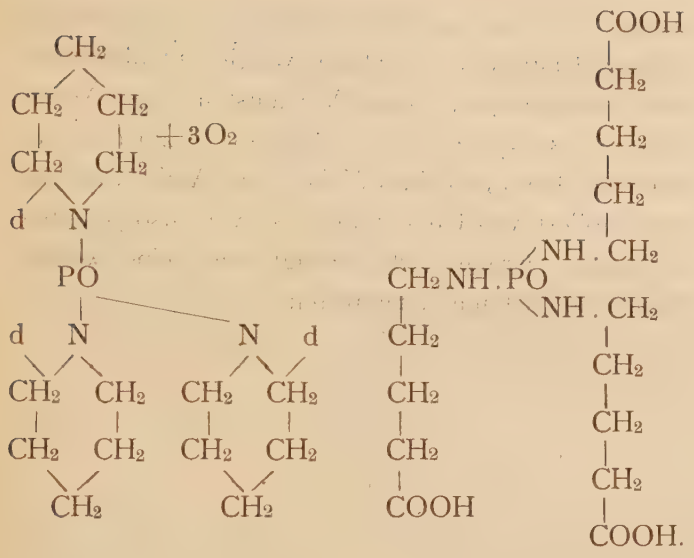
zu Benzolsulfon-δ-amidovaleriansäure

$$C_6H_5SONC_5H_9O_2.$$

In ähnlicher Weise versuchte ich, das Tripiperidin-n-phosphinoxyd durch Oxydation unter eventueller Sprengung des Piperidinringes in eine Phospho-δ-amidovaleriansäure überzuführen. Sollte nun eine solche Ringsprengung möglich sein, so konnte diese so eintreten, wie es nachfolgende Figur veranschaulicht, dass nämlich bei d die Ringsprengung erfolgt.

---

[1]) Ber. 27, 2014.
[2]) Ber. 17, 2545.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.



Dieser Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Es wurden 4 g Piperidin-n-phosphinoxyd in etwas verdünnter Salzsäure gelöst und in einem ungefähr 2 Liter fassenden Kolben mit destilliertem Wasser übergossen, darauf wurde die zur Oxydation berechnete Menge Kaliumpermanganat, nämlich 8 g, in ganz kleinen Portionen hinzugefügt, indem der Kolben ganz schwach erwärmt wurde. Nach ungefähr zwei Tagen war die Oxydation beendigt und die anfangs blau-violette Färbung der Lösung vollkommen verschwunden. Der Kolbeninhalt wurde nun filtriert, um die gebildeten Manganoxyde zu trennen; ich erhielt so ein klares Filtrat, welches auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft

wurde. Der trockene Rückstand, der zum grössten Teil aus Chlorkalium bestand, wurde mit absolutem Äther ausgezogen, beim Verdunsten des Äthers blieb ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, aus welchem aber auf keine Weise eine Amidovaleriansäure isoliert werden konnte, es war also offenbar die Ringsprengung nicht erfolgt oder eine weitergehende Zersetzung eingetreten.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Diäthylamin.

Diäthylaminphosphorylchlorid.

$$N(C_2H_5)_2PO\,Cl_2.$$

Diese Verbindung entsteht, wenn Phosphoroxychlorid mit Diäthylamin nach folgender Gleichung reagiert:

$$2\,(C_2H_5)_2NH + PO\,Cl_3 = PO\,Cl_2 + (C_2H_5)_2NH,HCl$$
$$|$$
$$N(C_2H_5)_2.$$

Zur Ausführung der Reaktion verfährt man in folgender Weise:

Man lässt zu 15 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.), welches mit 15 g trockenem Äther verdünnt ist, durch einen Tropftrichter nach und nach 15 g Diäthylamin (2 Mol.) hinzutropfen. Jeder Tropfen verursacht ein starkes Zischen, sobald er mit dem Phosphoroxychlorid zusammenkommt, doch geht die Reaktion ruhig von statten, ohne dass der Kolben stark gekühlt werden braucht. Während der Reaktion scheidet sich salzsaures Diäthylamin aus, je

näher die Reaktion dem Ende zugeht, wird der anfangs weisse Kolbeninhalt mehr und mehr gefärbt, bis schliesslich der Inhalt des Kolbens nach beendigter Reaktion zu einer dickflüssigen braunen Masse geworden ist. Der Kolbeninhalt wird noch einige Zeit lang stehen gelassen, dann auf dem Wasserbade erhitzt und öfters umgeschüttelt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Kolbens mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure behandelt, um das salzsaure Diäthylamin, welches sich nebenbei gebildet hatte, aufzunehmen, und darauf wird die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther nimmt dabei ein gelblich gefärbtes Öl auf. Die ätherische Lösung wird nun wiederholt mit ausgeglühter Tierkohle behandelt, dann einige Zeit lang über kohlensaurem Kali stehen gelassen, um Spuren von Wasser aufzunehmen.

Die ätherische Lösung wird nun verdampft. Es hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches einen intensiven Kamphergeruch besitzt. Das Öl wird weder beim Stehen in einem evakuierten Exsikkator, noch beim Reiben in der Kälte fest, destilliert jedoch im luftverdünnten Raume unzersetzt und zwar geht es bei 15 mm Druck und 100° als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die einen starken Geruch nach Kampher zeigt. Die Analyse führte zu der Formel:

$$N(C_2H_5)_2POCl_2$$

Molek.-Gew. = 189.

I. a) 0,1218 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat 0,0645 g H_2O und 0,1136 g CO_2.

b) 0,1431 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat 0,0718 g H_2O und 0,1334 g CO_2.

Berechnet f. d. Formel:	Gefunden:	
$N(C_2H_5)_2POCl_2$	Ia.	Ib.
C = 25,39 %.	C = 25,43 %.	C = 25,42 %.
H = 5,29 „	H = 5,88 „	H = 5,56 „

Für die Stickstoffbestimmung wurden 0,1634 g Substanz angewandt, diese ergaben 10,2 ccm feuchten N bei 772 mm Barometerstand und 18°.

Berechnet:	Gefunden:
für $N(C_2H_5)_2POCl_2$	
N = 7,40 %.	N = 7,33 %.

Bei der Phosphorbestimmung ergaben 0,2170 g Substanz 0,1251 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
für $N(C_2H_5)_2POCl_2$	
P = 16,40 %.	P = 16,06 %.

Bei der Chlorbestimmung gaben 0,1106 g Substanz 0,1668 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $N(C_2H_5)_2POCl_2$	
Cl = 37,0 %.	Cl = 37,20 %.

Das Diäthylaminphosphorylchlorid $N(C_2H_5)_2PO\,Cl_2$ ist in Äther und absolutem Alkohol leicht löslich, in viel Wasser ist es etwas löslich.

Von Derivaten des Diäthylaminphosphorylchlorid wurde zunächst der Äthylester dargestellt.

Äthylester.

$N(C_2H_5)_2PO(OC_2H_5)_2$.

(Mol.-Gew. = 209).

Verschiedene Versuche, diesen Ester auf direktem Wege zu erhalten, das heisst, durch Einwirken von absolutem Alkohol auf das Chlorid in der Wärme, führten nicht zum Ziele. Ich liess nun auf das Diäthylaminphosphorylchlorid Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einwirken, indem ich 1,7 g metallisches Natrium in der 10- bis 12fachen Menge absolutem Alkohol auflöste. Zu diesem verdünnten Natriumäthylat setzte ich 3 g des Chlorides hinzu. Die Umsetzung musste nun so erfolgen, dass aus den 3 g des Chlorides das Chlor mit dem Natrium zu Chlornatrium sich vereinigte.

Sobald ich das Chlorid mit dem Natriumalkoholat zusammenbrachte, schied sich schon in der Kälte Chlornatrium als im überschüssigen absoluten Alkohol unlöslich aus, ich erwärmte darauf etwas auf dem Wasserbade, darauf wurde der Inhalt des Kolbens in destilliertes Wasser gegossen, worin sich ein schwach gelb gefärbtes Öl abschied. Dieses Öl wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische

Lösung mit Tierkohle behandelt, über kohlensaurem Kali getrocknet und der Äther abgedampft; es hinterblieb eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von schwach aromatischem Geruch, in der kein Chlor mehr enthalten war.

Bei der Phosphorbestimmung ergaben 0,2134 g Substanz 0,1163 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
für $N(C_2H_5)_2PO(OC_2H_5)_2$	
P = 14,83 %.	P = 15,14 %.

0,1857 g Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 10,2 ccm feuchten N bei 775 mm Barometerstand und 18°.

Berechnet:	Gefunden:
für $N(C_2H_5)_2PO(OC_2H_5)_2$	
N = 6,69 %.	N = 6,47 %.

Diäthylamin-n-phosphinsäuredianilid.

$N(C_2H_5)_2PO(C_6H_5NH)_2$.

Diese Verbindung kann man erhalten, wenn man auf 4 Moleküle Anilin 2 Moleküle Diäthylaminphosphorylchlorid einwirken lässt. Die Reaktion verläuft dann im Sinne folgender Gleichung:

$$4\,C_6H_5NH_2 + 2\,N(C_2H_5)_2PO\,Cl_2 = N(C_2H_5)_2PO(C_6H_5NH)_2 + 2\,C_6H_5NH_2HCl.$$

Zur Darstellung des Diäthylamin-n-phosphinsäuredianilid brachte ich 4 Moleküle Anilin mit 2 Molekülen des Diäthylamin-n-oxychlorphosphin in

einem Kolben zusammen und erhitzte denselben einige Zeit. Nach dem Erkalten goss ich den Kolbeninhalt in destilliertes Wasser, worauf sich ein gelblich gefärbtes Öl abschied, welches allmählich zu einer wachsartigen Masse erstarrte. Dieses wurde nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und ich erhielt so ein nahezu farbloses, krystallinisches Pulver, welches der Probe auf Chlor unterworfen, solches nicht anzeigte.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat ergaben 0,1340 g Substanz 16,25 ccm feuchten N bei 763 mm Barometerstand und 21°.

Berechnet:	Gefunden:
für $N(C_2H_5)_2PO(C_6H_5NH)_2$	
N = 13,86 %.	N = 13,81 %.

Bei der Phosphorbestimmung ergaben 0,1684 g Substanz 0,0602 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
für $N(C_2H_5)_2PO(C_6H_5NH)_2$	
P = 10,23 %.	P = 9,96 %.

Das Anilid ist in absolutem Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich, es schmilzt bei 95°.

Diese Verbindung ist nicht mehr basisch; ein salzsaures Salz lässt sich nicht erhalten.

Diäthylaminphosphinoxyd.

$[N(C_2H_5)_2]_3PO$.

(Mol.-Gew. = 263).

Durch direkte Einwirkung von Phosphoroxy-

chlorid auf Diäthylamin lässt sich dieses Phosphinoxyd nur sehr schwer erhalten, da sich meistens die Verbindung $N(C_2H_5)_2POCl_2$ bildet. Wie nun verschiedene Versuche zeigten, kann man das Diäthylaminphosphinoxyd am besten aus dem Chloride, dem eben dargestellten Diäthylaminphosphorylchlorid und Diäthylamin darstellen beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr. Bei der Darstellung des Diäthylaminphosphinoxyd bringt man 4 g Diäthylaminphosphorylchlorid (2 Moleküle) mit 3 g Diäthylamin (4 Moleküle) im Schiessrohr zusammen. Es scheidet sich schon dabei in der Kälte salzsaures Diäthylamin aus. Nachdem das Rohr zusammengeschmolzen worden war, wurde es mehrere Stunden lang im Schiessofen auf 110 – 120°, als die geeignetste Temperatur, wie verschiedene Versuche ergaben, erhitzt, die Umsetzung musste nach folgender Gleichung erfolgen:

$$N(C_2H_5)_2POCl_2 + NH(C_2H_5)_2 =$$
$$[N(C_2H_5)_2]_3PO + 2NH(C_2H_5)_2HCl.$$

Nach dem Erkalten des Rohres wurde dasselbe geöffnet und der Inhalt, eine bräunliche, krystallinische Masse mit destilliertem Wasser übergossen. Hierbei ging das salzsaure Diäthylamin in Lösung.

Um nun das Diäthylaminphosphinoxyd, welches sich auch in der Lösung befand, auszuscheiden, schüttelte ich die wässerige Flüssigkeit mit Äther aus, der hierbei ein schwach gelb gefärbtes Öl aufnahm. Dieses Öl enthielt noch geringe Mengen Chlor, um dasselbe davon zu befreien, setzte ich noch wenig

freies Diäthylamin hinzu, schüttelte abermals mit Wasser und Äther aus und trennte die ätherische Lösung mit Hülfe des Scheidetrichters von der wässerigen, das salzsaure Diäthylamin enthaltenden Flüssigkeit. Den Äther behandelte ich wiederholt mit geglühter Tierkohle und trocknete ihn dann über kohlensaurem Kali. Nach dem Verdampfen hinterblieb eine ziemlich leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche kein Chlor mehr enthielt. Dieselbe wurde weder beim Reiben, noch in der Kälte, noch bei längerem Stehen in einem evakuierten Exsikkator fest. Die Analyse führte zu der Formel:

$$[N(C_2H_5)_2]_3 \equiv PO.$$

(Molekular-Gew. = 263).

I. 0,1998 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und Kupferoxyd 0,1982 g H_2O und 0,3979 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
für $[N(C_2H_5)_2]_3PO$	
H = 11,40 %.	H = 11,02 %.
C = 54,75 „	C = 54,31 „

II. Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0,1920 g Substanz 27,2 ccm feuchten N bei 665 mm Barometerstand und 22°.

Berechnet:	Gefunden:
für $[N(C_2H_5)_2]_3PO$	
N = 15,97 %.	N = 16,20 %.

III. Die Phosphorbestimmung mit konzentrierter Salpetersäure im Schiessrohr ergab: 0,2083 g Substanz gaben 0,0849 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
für $[N(C_2H_5)_2]_3PO$	
P = 11,78 %.	P = 11,38 %.

Das Diäthylaminphosphinoxyd ist in Äther, absolutem Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Es ist eine Base und bildet ein salzsaures Salz und verschiedene Doppel-Verbindungen.

Salzsaures Diäthylaminphosphinoxyd.

$[N(C_2H_5)_2]_3PO, 3HCl.$

Man erhält dieses salzsaure Salz, wenn man das Diäthylaminphosphinoxyd in Alkohol löst und mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure versetzt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade krystallisiert dann das salzsaure Salz in schönen, kleinen weissen Nadeln aus, die sehr hygroskopisch sind und an der Luft leicht zerfliessen. Das salzsaure Salz ist leicht in Wasser und Alkohol, auch Chloroform löslich und schmilzt bei 220°.

Bei der Chlorbestimmung ergaben 0,1120 g Substanz 0,1322 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $[N(C_2H_5)_2]_3PO, 3HCl$	
Cl = 28,75 %.	Cl = 29,11 %.

Das Diäthylaminphosphinoxyd bildet, wie schon erwähnt worden ist, verschiedene Doppelsalze, so

wurde beispielsweise das Platindoppelsalz davon hergestellt.

$$2\,[[N(C_2H_5)_2]_3PO]\,6HCl + 3\,PtCl_4.$$

(Molek.-Gew. = 1969).

Man kann dieses Platindoppelsalz aus dem Diäthylaminphosphinoxyd erhalten, indem man dieses in Alkohol und verdünnter Salzsäure löst, überschüssiges Platinchlorid hinzufügt, und auf dem Wasserbade eingedampft. Es krystallisiert dann aus der Lösung, wenn diese genügend konzentriert ist, nach einiger Zeit das Platindoppelsalz in schönen, orangeroten Nadeln aus, die einen Schmelzpunkt von 225° haben. Das Platindoppelsalz ist in Wasser, wässerigem Alkohol und verdünnter Salzsäure löslich, unlöslich in Äther. Bei der Platinbestimmung ergaben 0,1866 g Substanz 0,0560 g metallisches Platin.

Berechnet:	Gefunden:
für $2\,[[N(C_2H_5)_2]_3\,PO]\,6\,HCl + 3\,PtCl_4$	
Pt = 29,60 %.	Pt = 30,01 %.

Mit Quecksilberchlorid bildet das Diäthylaminphosphinoxyd ein Doppelsalz.

$$[N(C_2H_5)_2]_3PO\,3HgCl_2.$$

(Mol.-Gew. = 1075).

Zur Darstellung dieser Quecksilberdoppelverbindung löste ich das Diäthylaminphosphinoxyd in Alkohol und verdünnter Salzsäure und setzte

dann allmählich Quecksilberchloridlösung im Überschuss zu. Hierbei schied sich ein Öl aus, welches durch wiederholtes Reiben mit dem Glasstabe in der Kälte schliesslich fest wurde. Die feste Masse wurde nun in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit geglühter Tierkohle wiederholt behandelt, und dann auf dem Wasserbade verdampft. Hierbei krystallisierte das Quecksilberdoppelsalz in kleinen weissen Blättchen aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde die Verbindung in reinen, weissen Krystallen erhalten.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet kleine weisse Krystallblätter, löst sich leicht in absolutem Alkohol und in verdünnter Salzsäure auf. Bei der Quecksilberbestimmung ergaben 0,1228 g trockene Substanz 0,0741 g Hg.S.

Berechnet: Gefunden:

für $[N(C_2H_5)_2]_3PO, 3HgCl_2$

Hg = 55,81 %. H = 55,87 %.

Von weiteren Doppelsalzen habe ich auch ein Golddoppelsalz erhalten.

$2[NC_2H_5)_2]_3PO, AuCl_3.$

(Mol.-Gew. = 828).

Man kann dieses Golddoppelsalz auf folgende Weise erhalten:

Das Diäthylaminphosphinoxyd löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und etwas Alkohol auf und versetzt die Lösung mit überschüssigem Goldchlorid.

Das Golddoppelsalz fällt dann sofort schmierig als ein gelbes Öl aus. Das Golddoppelsalz erstarrt schwer. Es gelang mir indessen, einen Teil desselben fest und krystallinisch zu erhalten und zwar auf folgende Weise. Das gelbe Öl, welches durch Einwirkung von Goldchlorid auf Diäthylaminphosphinoxyd entstanden war, wurde mit Äther ausgeschüttelt und davon aufgenommen. Der Äther wurde verdampft, und es hinterblieb ein gelbes Öl, welches weder durch Reiben mit einem Glasstabe in der Kälte, noch in einem evakuierten Exsikkator fest wurde. Dieses Öl wurde nun in wässerigem Alkohol aufgelöst und unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure eingedampft. Nachdem ich dies mehrmals wiederholt hatte, wurde das Öl fest, und ich erhielt ein gelbes Pulver, welches aus Alkohol umkrystallisiert, kleine glänzende Nadeln bildete.

Die Analyse führte zu obiger Formel.

Die Goldbestimmung ergab: 0,1701 g Substanz gaben 0,0349 g metallisches Gold.

	Berechnet:	Gefunden:
für $2[N(C_2H_5)_2]_3, AuCl_3$		
	Au = 23,67 %.	Au = 23,16 %.

Durch Einwirkung von Diäthylaminphosphoryl-chlorid auf Piperidin erhielt ich ein gemischtes Phosphinoxyd, das

Diäthylamindipiperidin-n-phosphinoxyd.

$$N(C_2H_5)_2PO(C_5H_{10}N)_2.$$

(Mol.-Gew. = 287).

Diese Verbindung wurde erhalten, indem ich zu 10 g Piperidin (4 Moleküle), welche sich in einem Rundkolben befanden, allmählich 6 g Diäthylaminphosphorylchlorid (1 Mol.) durch einen Tropftrichter hinzutropfen liess. Es trat hierbei eine sehr lebhafte Reaktion ein, so dass es zweckmässig war, den Kolben zu kühlen, und gleichzeitig schied sich hierbei salzsaures Piperidin aus, indem die Umsetzung nach folgender Gleichung verlief:

$$N(C_2H_5)_2PO\,Cl_2 + 4\,C_5H_{10}NH =$$
$$2\,C_5H_{10}NH,HCl + N(C_2H_5)_2PO(C_5H_{10}N)_2.$$

Die Reaktion verlief also ähnlich wie bei der Darstellung von Tripiperidin-n-phosphinoxyd. Nachdem alles Chlorid hinzugetropft war, wurde der Kolben längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, darnach wurde der Kolbeninhalt mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure übergossen, um das ausgeschiedene salzsaure Piperidin zu lösen. Die Lösung wurde nun mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wiederholt mit ausgeglühter Tierkohle behandelt, über kohlensaurem Kali getrocknet und darauf verdampft. Ich erhielt so ein farbloses Öl, welches einen schwach ätherischen Geruch zeigte und weder beim Reiben mit dem Glasstabe, noch in der Kälte fest wurde, auch beim Stehen in einem

evakuierten Exsikkator nicht erstarrte. Die vorgenommenen Analysen führten zu obiger Formel.

I. 0,2313 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat 0,2144 g H_2O und 0,5008 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
für $N(C_2H_5)_2PO(C_5H_{10}N)_2$		
	C = 58,53 %.	C = 59,00 %.
	H = 10,45 „	H = 10,29 „

II. Bei der Phosphorbestimmung ergaben 0,2212 g Substanz 0,0881 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet:	Gefunden:
für $N(C_2H_5)_2PO(C_5H_{10}N)_2$		
	P = 10,80 %.	P = 11,12 %.

III. Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0,1808 g Substanz 24 ccm feuchten N bei 762 mm Barometerstand und 24°.

	Berechnet:	Gefunden:
für $N(C_2H_5)_2PO(C_5H_{10}N)_2$		
	N = 14,63 %.	N = 14,93 %.

Das Diäthylamindipiperidin-n-phosphinoxyd löst sich leicht in Äther, Alkohol und verdünnter Salzsäure, ist dagegen unlöslich in Wasser und hat einen schwach aromatischen Geruch.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität in Rostock ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis sage ich auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung mit Rat und That meinen herzlichsten Dank.